

⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑰ Patentschrift  
⑪ DE 2828990 C2

⑯ Int. Cl. 3:  
C08G 77/14

⑲ Aktenzeichen: P 28 28 990.9-44  
⑳ Anmeldetag: 1. 7. 78  
㉑ Offenlegungstag: 3. 1. 80  
㉒ Veröffentlichungstag: 18. 11. 82

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑯ Patentinhaber:

Th. Goldschmidt AG, 4300 Essen, DE

㉓ Erfinder:

Koerner, Götz, Dr.; Krojáč, Václav, 4300 Essen, DE /G/F

㉔ Entgegenhaltungen

DE OS 15 45 109



㉕ Verfahren zur Herstellung von hitzehörtbaren Organopolysiloxanharzen

DE 2828990 C2

DE 2828990 C2

## Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von hitzhärtbaren Organopolysiloxanharzen durch Umsetzung von Alkoxy siloxanen mit polyfunktionellen organischen Hydroxylverbindungen bei Temperaturen  $\geq 100^\circ\text{C}$ , wobei einer SiOR<sup>1</sup>-Gruppe etwa eine COH-Gruppe entspricht, gegebenenfalls in Gegenwart von Umsetzungskatalysatoren und Lösungsmitteln unter Entfernung der freigesetzten Alkohole, dadurch gekennzeichnet, daß man als Siloxane solche der allgemeinen Formel I



(OR<sup>1</sup>) = Alkoxygruppe von primären oder sekundären aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 4 C-Atomen;  
 R<sup>2</sup> = Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder Phenyl ist;  
 a = Wert von 1,0 bis 1,5;  
 b = Wert von 0,1 bis 0,7,

und als niedermolekulare mehrwertige Alkohole Äthyenglykol, Trimethyloläthan und Trimethylolpropan oder ein Gemisch dieser Alkohole verwendet und die Reaktion bei einem Umsetzungsgrad von 25 bis 80% durch Abkühlen auf eine Temperatur  $< 100^\circ\text{C}$  abbricht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Siloxan der Formel I verwendet, bei welchem a einen Wert von 1,2 bis 1,4 und b einen Wert von 0,3 bis 0,6 hat.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Siloxan der Formel I verwendet, bei dem OR<sup>1</sup> die Methoxygruppe bedeutet.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Siloxan der Formel I verwendet, bei dem OR<sup>1</sup> sowohl aus Methoxy- wie aus n- oder iso-Propoxy- bzw. n- oder iso-Butoxygruppen besteht, welche in einem molaren Verhältnis von 2,5 bis 1 : 1 vorliegen.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Siloxan der Formel I verwendet, bei dem R<sup>2</sup> eine Methyl- und/oder Phenylgruppe ist.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Siloxan der Formel I verwendet, bei dem R<sup>2</sup> sowohl aus Methyl wie aus Phenylgruppen im molaren Verhältnis von 0,5 bis 1,5 : 1 besteht.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1, 2, 3, 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Siloxan der Formel I verwendet, das 10 bis 30 Mol-% Dimethylsiloxycinheiten und 5 bis 10 Mol-% Trimethylsiloxycinheiten enthält.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Siloxan der Formel I verwendet, das 50 bis 80 Mol-% Monophenylsiloxycinheiten enthält.

9. Weitere Ausbildung des Verfahrens nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man als Umsetzungskatalysator Titanester oder Kobalisalze organischer Säuren oder Sulfonsäuren, wie p-Toluolsulfonsäure oder Benzolsulfonsäure, verwendet.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hitzhärtbaren Organopolysiloxanharzen durch Umsetzung von Alkoxy siloxanen mit polyfunktionellen organischen Hydroxylverbindungen bei Temperaturen  $\geq 100^\circ\text{C}$ , wobei einer SiOR<sup>1</sup>-Gruppe etwa eine COH-Gruppe entspricht, gegebenenfalls in Gegenwart von Umsetzungskatalysatoren und Lösungsmitteln unter Entfernung der freigesetzten Alkohole.

Aus der DE-PS 20 20 224 sind Methyl- bzw. Methylphenylpolysiloxanharze mit einem Verhältnis von organischen Gruppen R : Si von 0,95 bis 1,5, wobei die restlichen Si-Valenzen durch Sauerstoff und Alkoxygruppen abgesättigt sind und letztere in Mengen bis zu 0,75 Mol Alkoxy pro 100 g Harz anwesend sein können, wobei R Methyl- und/oder Phenyleste bedeutet und bis zu 20 Molprozent der Methyl- und/oder Phenylereste durch Vinylreste ersetzt sein können, bekannt, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß sie durch Umsetzung eines Halogensilangemisches mit einem R : Si-Gruppen-Verhältnis von 0,95 bis 1,5 mit einer Mischung bestehend aus

- 35 a) tertären kettenförmigen aliphatischen Alkoholen mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen und
- b) primären und/oder sekundären kettenförmigen aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen.

wobei je Mol siliciumgebundenem Halogen 0,4 bis 0,6 Mol tertärer Alkohol und je Mol tertärer Alkohol 0,5 bis 1 Mol primärer und/oder sekundärer Alkohol eingesetzt werden, bei 10 bis 90°C und gegebenenfalls in sich bekannter Weise erfolgende Nachkondensation des erhaltenen Reaktionsproduktes hergestellt sind.

Diese Methyl- bzw. Methylphenylpolysiloxanharze sind den Organosiloxanharzen überlegen, welche man nach den früher üblichen Verfahren dadurch herstellte, daß man Gemische von mono-, di- und trifunktionellen Silanen in einer überschüssigen Menge Wasser hydrolysierte. Die entsprechend der DE-PS 20 20 224 hergestellten Harze ergeben harte und elastische Lackfilme mit ausgezeichnetener Wärmebeständigkeit.

Ein verfahrenstechnischer Nachteil, welcher die Herstellung dieser Harze betrifft, besteht darin, daß man die Harzvorprodukte vor der Verwendung einer Nachkondensation mit  $\text{FeCl}_3$  unterzog und das Eisenchlorid nach der Nachkondensation mit Wasser auswaschen mußte. Dies bedeutete einen zusätzlichen Verfahrensschritt, der außerdem das Abwasser mit sauren Abfallstoffen, Lösungsmitteln und Eisensalzen belastete.

Ein weiterer Nachteil dieser Polysiloxanharze besteht in einer mitunter zu geringen Pigmentverträglichkeit. Bei manchen technischen Anwendungen wird außerdem eine Thermostabilität und Elastizität der Lackfilme

gefordert, die mit diesen Polysiloxanharzen nicht in allen Fällen erreichbar ist.

Aus der DE-PS 21 07 471 ist es bekannt, die entsprechend der Lehre der DE-PS 20 20 224 zunächst entstehenden Harzvorprodukte mit organischen Harzvorprodukten umzusetzen, wobei im Harzvorprodukt enthaltene SiOR-Gruppen mit COH-Gruppen der organischen Harzvorprodukte reagieren.

Als organische COH-Gruppen aufweisende Harzvorprodukte sind dabei Polyester genannt, wie sie durch Reaktion von Adipinsäure, Terephitalsäure, Isophthalsäure, Phthalsäure oder deren Ester (z. B. Methylester) bzw. Anhydriden einerseits mit mehrwertigen Alkoholen, wie z. B. Äthylenglykol, Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit andererseits hergestellt werden können.

Brauchbar sind auch Acrylharze, Epoxidharze, Polycarbonate, Phenolharze, Melaminharze oder Harnstoffharze mit freien COH-Gruppen. Von besonderer Bedeutung sind Alkydharze, welche Ester mehrfach ungesättigter Carbonsäuren enthalten.

Diese siliciummodifizierten organischen Harze sind den früher hergestellten Mischharzen des Standes der Technik hinsichtlich Wärmebeständigkeit, Wetterfestigkeit, Elastizität, Verformbarkeit, Vergilbungsresistenz, Glanzhaltung und Haftung auf dem Untergrund überlegen. Sie weisen jedoch bedingt durch ihren Aufbau ziemlich häufig die Nachteile auf, die durch den Einbau organischer Harzvorprodukte bedingt sind.

Aus der DE-OS 5 45 109 sind Siloxanpolyolzubereitungen und Verfahren zu ihrer Herstellung bekannt. Dabei wird davon ausgegangen, daß es bekannt war, Polyol mit Isocyanaten zu Polyurethanschaumstoffen umzusetzen, wobei man bekanntlich zur Ausbildung eines Schaumes erwünschter Struktur und Stabilität in kleinen Mengen dem Reaktionsansatz Polysiloxanpolyoxyalkylenblockmischpolymerisate zusetzen muß.

Üblicherweise werden diese Stabilisatoren dem Polyol zugemischt. Dabei hat sich als nachteilig gezeigt, daß die Blockmischpolymerisate in den Polyolen nur mäßig oder schlecht löslich sind und sich beim Stehen abscheiden.

Der vorgenannten DE-OS 15 45 109 liegt nun die Aufgabe zugrunde, die Polyole so zu modifizieren, daß die bekannten Polysiloxanpolyoxyalkylenblockmischpolymerisate in ihnen besser löslich werden. Dies geschieht dadurch, daß man die Polyole, also höhermolekulare, organische Polyhydroxyverbindungen, mit geringen Mengen eines Siloxans modifiziert. Die Hauptmenge des Polyols muß aber unmodifiziert bleiben, damit sie für die Reaktion mit dem Isocyanat zur Bildung des Polyurethanschaumes zur Verfügung steht.

Aus diesem Grunde wird der Gehalt an Organosiloxangruppen in der Zubereitung auf 0,025 bis 6 Gew.-% beschränkt. Diese kleinen Mengen Organosiloxanverbindung können beispielsweise dadurch eingebracht werden, daß man das Siloxan mit Alkoxygruppen als reaktionsfähige Gruppen mit den Polyolen umsetzt. Dabei entstehen aber in keinem Fall Harze oder härtbare Harzvorprodukte.

Der vorliegenden Erfahrung liegt nun die Aufgabe zugrunde, neuartige hitzhärtbare Siliconharze herzustellen, wobei einerseits das Herstellverfahren in einfacher Weise ablaufen soll und ein stabiles, der Härtung zugängliches, lagerbeständiges Harzvorprodukt erhalten werden soll, welches eine erhöhte Härtungsgeschwindigkeit und gute Hydrolysebeständigkeit auch im unausgehärteten Zustand aufweisen und

dessen Pigmentverträglichkeit verbessert sein soll.

An die Eigenschaften der ausgehärteten Harzfilme werden dabei die Anforderungen verbesserter Thermostabilität und Elastizität und damit verbesserter Haftung mit metallischen Untergründen gestellt. Die ausgehärteten Harze sollen bei thermischer Belastung einen möglichst geringen Gewichtsverlust aufweisen.

Es wurde gefunden, daß diese und weitere vorteilhafte Eigenschaften dadurch erzielt werden können, daß man ausgewählte reaktive Siloxane mit niedermolekularen, mehrwertigen Alkoholen in bestimmter Weise umsetzt.

Das erfundungsgemäße Verfahren ist deshalb dadurch gekennzeichnet, daß man als Siloxane solche der allgemeinen Formel



(OR<sup>1</sup>) = Alkoxygruppen von primären oder sekundären aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 4 C-Atomen;  
R<sup>2</sup> = Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder Phenyl ist;  
a = Wert von 1,0 bis 1,5;  
b = Wert von 0,1 bis 0,7).

und als niedermolekulare mehrwertige Alkohole Äthylenglykol, Trimethyloläthan und Trimethylolpropan oder ein Gemisch dieser Alkohole verwendet und die Reaktion bei einem Umsetzungsgrad von 25 bis 80% durch Abkühlen auf eine Temperatur < 100°C abbricht.

Als OR<sup>1</sup>-Gruppen kommen die Metoxy-, Äthoxy-, n- oder iso-Propoxy- sowie n- oder iso-Butoxygruppen in Frage. Besonders bevorzugt ist die Methoxygruppe.

Es hat sich gezeigt, daß sich besonders lagerstabile hitzhärtbare Organopolysiloxanharze dann herstellen lassen, wenn das Ausgangssiloxan sowohl Methoxygruppen als auch höhere Alkoxygruppen aus der Reihe der n- oder iso-Propoxy- und n- oder iso-Butoxygruppen enthält. Das molare Verhältnis von Methoxy- zu höheren Alkoxygruppen soll dabei 2,5 bis 1 : 1 sein. Dabei wird die unterschiedliche Reaktivität der Alkoxygruppen mit den niedermolekularen mehrwertigen Alkoholen ausgenutzt.

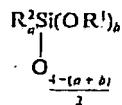
R<sup>2</sup> bedeutet insbesondere die Methylgruppe.

Besonders bevorzugt sind Organopolysiloxanharze, bei denen ein molares Verhältnis von Methyl- zu Phenylgruppen von 0,5 bis 1,5 : 1, vorzugsweise von 0,75 bis 1,25 herrscht. Der Verzweigungsgrad des Organopolysiloxanharzes wird seitens des Siloxans durch die Indices a und b bestimmt. a hat einen Wert von 1,0 bis 1,5, vorzugsweise einen Wert von 1,2 bis 1,4. b hat einen Wert von 0,1 bis 0,7, vorzugsweise einen Wert von 0,3 bis 0,6.

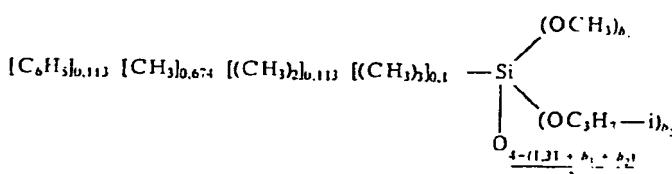
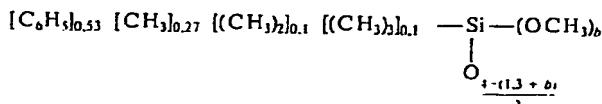
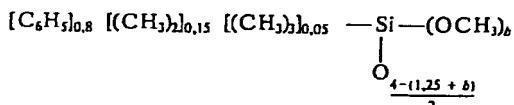
Der Verzweigungsgrad wird zusätzlich bestimmt durch die Struktur des niedermolekularen mehrwertigen Alkohols.

Innerhalb der siliciumorganischen Reaktionskomponente sind die Verbindungen bevorzugt, welche 10 bis 30 Mol-% Dimethylsiloxyciehheiten und 5 bis 10 Mol-% Trimethylsiloxyciehheiten haben. Insbesondere bevorzugt sind solche Verbindungen, welche außerdem noch 50 bis 80 Mol-% Monophenylsiloxyciehheiten aufweisen.

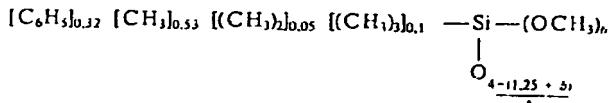
## Die Siloxane der allgemeinen Formel



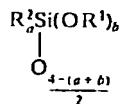
lassen sich beispielsweise durch folgende durchschnittliche Strukturformel wiedergeben



wobei  $b_1 + b_2 = b$  ist



Die niedermolekularen mehrwertigen Alkohole werden in an sich bekannter Weise mit den Siloxanen der allgemeinen Formel



(I)

in solchen Mengen umgesetzt, daß jeder SiOR<sup>1</sup>-Gruppe etwa eine COH-Gruppe gegenüber steht.

Entsprechend dem Mol-Gewicht und der Wertigkeit des verwendeten niedermolekularen mehrwertigen Alkohols soll der Wert des Index  $b$  so ausgewählt werden, daß im ausgehärteten Endprodukt nicht mehr als maximal 20 Gew.-% der niedermolekularen mehrwertigen Alkoholkomponente in gebundener Form enthalten sind.

Die Umsetzung wird in an sich bekannter Weise bei erhöhter Temperatur durchgeführt. Es haben sich dabei Temperaturen von 100 bis 160°C als zur Durchführung der Reaktion besonders geeignet erwiesen.

Die Reaktion kann durch an sich bekannte Umestellungskatalysatoren beschleunigt werden.

Derartige Katalysatoren sind z. B. Titanester, wie Butyltitannat, sowie Kobaltsalze organischer Säuren, wie Kobaltoctoat. Geeignet sind ferner Sulfonsäuren, wie p-Toluolsulfinsäure oder Benzolsulfinsäure. Die Zugabe eines Katalysators ist jedoch nicht zwingend notwendig.

Die Reaktion kann in an sich bekannter Weise in Gegenwart von Lösungsmitteln, wie z. B. aromatischen

Lösungsmitteln, z. B. Xylool, Toluol, oder Estern, wie Äthylglykolacetat, oder Ketonen, wie Cyclohexanon, und deren Gemischen durchgeführt werden. Diese Lösungsmittel können im Verfahrensprodukt verbleiben bzw. bis zu einem gewünschten Restgehalt abdestilliert werden.

Wesentlich ist bei dem erfahrungsgemäßen Verfahren, daß die Reaktion durch Abkühlen abgebrochen wird, wenn der Umsetzungsgrad 25 bis 80% vorzugsweise 40 bis 60%, erreicht hat. Dieser Umsetzungsgrad läßt sich durch Bestimmung der freigesetzten Alkoholmenge R'OH bestimmen.

Es resultiert ein Organopolysiloxanharzvorprodukt, welches bei seiner Anwendung, z. B. auf einem metallischen Untergrund, zu einem Film ausgehärtet werden kann.

Sowohl das Organopolysiloxanharzvorprodukt wie das ausgehärtete Harz erfüllen alle eingangs erwähnten Anforderungen.

Das Harzvorprodukt ist praktisch unbegrenzt lagerfähig, ohne daß sich die Viskosität des Produktes oder seiner Lösung verändert. Das Organopolysiloxanharzvorprodukt oder seine Lösung weist eine ausgezeichne-

te Pigmentverträglichkeit auf. Es hat eine hohe, gegenüber dem Stand der Technik verbesserte Härtungsgeschwindigkeit. Ein besonderer Vorteil des Harzvorpunktes besteht darin, daß es aus seiner Lösung auch bei hohem Gehalt an siliciumgebundenen Phenylresten an der Luft bei Raumtemperaturen zu einem nicht klebenden festen Film trocknet. In überraschender Weise zeigt bereits das unausgehärtete partiell umgesetzte Produkt eine hohe Hydrolysebeständigkeit.

Dies war insbesondere im Hinblick auf W. Noll »Chemie und Technologie der Silicones«, 1968, Seite 320, nicht zu erwarten. Dort ist ausführlich ausgeführt, daß allen Cokondensationsprodukten mit SiOC-Bedingungen die Eigenschaft anhaftet, daß sie mehr oder weniger hydrolyseempfindlich sind. Dabei wird auf die besondere Hydrolyseanfälligkeit von Siloxanglykoicopolymeren ausdrücklich hingewiesen.

Die ausgehärteten Siliconharze zeigen eine ausgezeichnete Thermostabilität und Elastizität. Hieraus resultiert eine hohe Haftung auf metallischem Untergrund. Ein besonderer Vorteil der ausgehärteten Harze besteht in ihrem minimalen Gewichtsverlust bei thermischer Belastung. Diese Eigenschaft ist insbesondere für die Verwendung von Siloxanharzen in der Elektroindustrie von Bedeutung.

In den folgenden Beispielen werden die Herstellung der hitzehärtbaren Siloxanharze und die Eigenschaften der gehärteten Siloxanharze auch im Vergleich zu Produkten des Standes der Technik noch näher gezeigt.

#### Beispiel 1

1000 g eines Alkoxydiphenylsiloxans, das aus 80 Mol-% Phenyltrichlorsilan, 15 Mol-% Dimethyldichlorsilan und 5 Mol-% Trimethylchlorsilan nach einem hier nicht beanspruchten Hydrolyseverfahren in an sich bekannter Weise hergestellt worden war und 7,4 Gew.-% an Silicium gebundene Methoxygruppen aufweist, 63,9 g Trimethylolpropan, 14,8 g Äthylenglykol, 0,2 g Butyltitannat und 1000 g Xylol werden in einer Destillationsapparatur vorgelegt und unter Röhren aufgeheizt.

Bei 125°C beginnt die Reaktion, das entstandene Methanol destilliert im Gemisch mit Xylol ab. Die Temperatur steigt weiter bis auf 140°C. Die Reaktionszeit beträgt 1 h. Wenn die gewünschte Viskosität des Reaktionsgemisches erreicht ist, wird die Reaktion durch Abkühlen und Verdünnen mit Xylol auf 50% Festkörper abgebrochen.

Der Reaktionsumsatz, berechnet nach der Menge des abdestillierten Methanols, beträgt 38%. Das Endprodukt weist eine Viskosität von 60 cSt bei 25°C auf.

Ein 2 g Muster dieses Produktes wurde in einer Schale 2 h bei 200°C eingebrannt und dann nach 1000 h Alterung bei 200°C ein Gewichtsverlust von 5,9 Gew.-% festgestellt.

#### Beispiel 2

1000 g eines Alkoxydiphenylsiloxans, das aus 80 Mol-% Phenyltrichlorsilan, 15 Mol-% Dimethyldichlorsilan und 5 Mol-% Trimethylchlorsilan durch Hydrolyse hergestellt worden war und 14 Gew.-% an Silicium gebundene Methoxygruppen aufweist, 201 g Trimethylolpropan und 0,5 g Co-octoat werden in 1000 g Xylol nach Beispiel 1 umgesetzt.

Es wird ein Reaktionsumsatz von 55% erreicht. Das mit Xylol auf 50% Festkörper eingestellte Endprodukt weist eine Viskosität bei 25°C von 320 cSt auf.

#### Beispiel 3

Nach Beispiel 1 werden 1000 g eines Alkoxydiphenylsiloxans, das aus 53 Mol-% Phenyltrichlorsilan, 27 Mol-% Methyltrichlorsilan, 10 Mol-% Dimethyldichlorsilan und 10 Mol-% Trimethylchlorsilan hergestellt worden war und 10,5 Gew.-% an Silicium gebundene Methoxygruppen enthält, mit 123,7 g Trimethylolpropan, 17,9 g Äthylenglykol und 0,4 g Butyltitannat in 1000 g Xylol umgesetzt.

Der Reaktionsumsatz beträgt 76%. Das 50%ige Endprodukt weist eine Viskosität bei 25°C von 80 cSt auf.

Dieses Siloxanharz weist eine sehr gute Pigmentverträglichkeit auf und eignet sich besonders zur Herstellung von hitzebeständigen und elastischen Lacküberzügen.

#### Beispiel 4

Nach Beispiel 1 werden 1000 g eines Alkoxydiphenylsiloxans, das aus 32 Mol-% Phenyltrichlorsilan, 53 Mol-% Methyltrichlorsilan, 5 Mol-% Dimethyldichlorsilan und 10 Mol-% Trimethylchlorsilan hergestellt worden war und 9,7 Gew.-% an Silicium gebundene Methoxygruppen enthält, mit 111,8 g Trimethylolpropan in 1000 g Xylol umgesetzt.

Der Reaktionsumsatz beträgt 27%. Das Produkt weist eine gute Lufttrocknung auf und eignet sich zur Herstellung von lufttrocknenden, hitzebeständigen Anstrichen.

#### Beispiel 5

Nach Beispiel 1 werden 1000 g eines Alkoxydiphenylsiloxans, das aus 11,3 Mol-% Phenyltrichlorsilan, 67,4 Mol-% Methyltrichlorsilan, 11,3 Mol-% Dimethyldichlorsilan und 10 Mol-% Trimethylchlorsilan hergestellt worden war und 3,4 Gew.-% Methoxy- sowie 2,9 Gew.-% Isopropoxygruppen enthält, mit 53 g Trimethylolpropan, 12 g Äthylenglykol und 0,18 g Butyltitannat in 1000 g Xylol umgesetzt.

Der Reaktionsumsatz, bezogen auf Methoxygruppen, beträgt 62%, der Umsatz, bezogen auf Isopropoxygruppen, 12%. Das Produkt ist lufttrocknend und eignet sich zur Herstellung hitzebeständiger Korrosionsschutzüberzüge.

